

PCT/JP 00/00875

09/913611 17.05.00

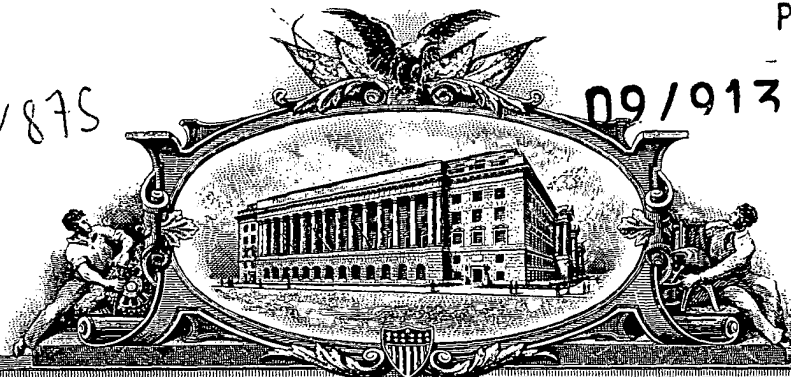
24/08 69%

REC'D 05 JUN 2000

WIPO PCT

ETU

PA 220667



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

March 14, 2000

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 60/141,244

FILING DATE: June 30, 1999

**PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)**



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

N. Williams

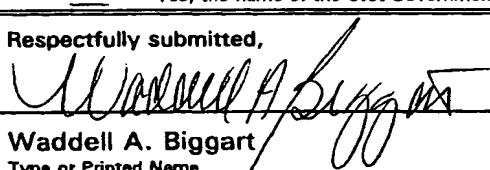
N. WILLIAMS

Certifying Officer

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

Attn: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number	P54917	Type a plus sign (+) inside this box -->	+
INVENTOR(s)/APPLICANT(s)			
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
MURAKAMI, Shigeru			Omachi-shi, Nagano 398-0002 JAPAN
NANBA, Yoichi			Omachi-shi, Nagano 398-0002 JAPAN
MASUKO, Tsutomu			Omachi-shi, Nagano 398-0002 JAPAN
KAMIJO, Yuichi			Omachi-shi, Nagano 398-0002 JAPAN
TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)			
CARBON FIBER WOVEN FABRIC AND PRODUCTION PROCESS THEREOF			
CORRESPONDENCE ADDRESS			
SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS, PLLC 2100 Pennsylvania Avenue, N.W. Washington, D.C. 20037-3202 U.S.A. Tel: (202) 293-7060 Fax: (202) 293-7860			
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
<input checked="" type="checkbox"/> Specification* *Japanese Language		Number of Pages <u>14</u> Number of Claims <u>6</u> Number of Sheets <u>1</u>	
<input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)		<input type="checkbox"/> Small Entity Statement <input type="checkbox"/> Other (specify)	
METHOD OF PAYMENT (check one)			
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional Application filing fees. The Office is also directed and authorized to charge or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880. <input type="checkbox"/> The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and/or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880.			Provisional Application Filing Fee Amount \$150.00
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government. <input checked="" type="checkbox"/> No. <input type="checkbox"/> Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:			
Respectfully submitted,  Waddell A. Biggart Type or Printed Name		Date: June 30, 1999 Registration No. 24,861	

Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto.

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

06/30/99

U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

U.S. PTO

6/14/99

06/30/99

【書類名】明細書

【発明の名称】炭素繊維織布およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】厚さ0.05～0.4mmで、圧縮強度が 70 kgf/cm^2 以上、ガス透過量 $3000\text{ cc/cm}^2/\text{hr/mmHg}$ 以上の特性を有するセルロース質の織布を焼成してなる炭素繊維織布。

【請求項2】 4 kgf/cm^2 の荷重下、銅板との接触抵抗が $50\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下である請求項1記載の炭素繊維織布。

【請求項3】セルロース質の織布にリン酸もしくはリン酸化合物溶液を染み込ませた後、非酸化性雰囲気下にて焼成する炭素繊維織布の製造方法。

【請求項4】撥水性を具備する請求項1又は2記載の炭素繊維織布。

【請求項5】セルロース質の織布又はセルロース質の織布にリン酸もしくはリン酸化合物溶液を染み込ませたものを、非酸化性雰囲気下にて焼成した後、樹脂粉末を充填し加熱することにより撥水性を具備した炭素繊維織布の製造方法。

【請求項6】撚り糸を平織りした綿布もしくは、焼成した時の糸の太さが $10\mu\text{m}$ 以下となる綿布を非酸化性雰囲気にて焼成してなる請求項1又は2記載の炭素繊維織布。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐薬品性、電気伝導性、熱伝導性、ガス透過性、ハンドリング性等に優れ、かつ面内のガス透過性が均一である肉薄の多孔質カーボンシートに関し、特に固体高分子型燃料電池のガス拡散用多孔質カーボンシート、触媒用シート等に有用なる炭素繊維織布およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の自動車等内燃機関の排ガスによる環境汚染問題から、電気自動車（EV）が開発されているが、これに付随する燃料源としての燃料電池の開発が必須となっており、より高性能、小型軽量の燃料電池が求められている。

燃料電池には、使用する電解液の種類により、アルカリ型、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体電解質型、固体高分子型等、種々のタイプの燃料電池が開発されているが、低温で可動でき、取扱い易く、かつ出力密度の高い固体高分子型がEVの動力源として注目を集めている。

固体高分子型燃料電池は、図1に示すように、適度な水分を保持するイオン交換膜とともに、それらの電池反応時に発生する水、ガスを通過処理するための導電性の多孔質拡散シートが重要となる。この拡散シートは、通常多孔質なカーボンの薄板が用いられる。(以下多孔質カーボンシートと呼ぶ。)

該固体高分子型燃料電池に用いられるこれらガス拡散用多孔質カーボンシートに要求される特性としては、肉薄であること。ガス透過性が良く、かつシート面内のガス透過性が均一であること。開気孔からなる多孔質シートであること。熱および電気伝導性に優れており、かつ厚さ方向の体積固有抵抗が低いこと。更には、電極セルに組み込むために適度の強度を持ちハンドリング性にすぐれていること等が求められている。

【0003】

今までに、燃料電池用ガス拡散用多孔質カーボンシートとして、特開平3-285873、特開平5-254957等にて炭素繊維にバインダーとして熱硬化性樹脂を含浸し、焼成、炭化して製造したカーボンシートにおいて、シート面の垂直方向に多数の微細孔を持つ燃料電池用多孔質電極板、空気透過率、熱伝導率、圧縮強度等を改善した燃料電池用多孔質カーボンシートが開示されている。

また、例えば特公平2-58369、特公平2-23505、特公平7-115970に示されるように有機繊維、セルロースをもとに、抄紙法による製造が最も安価に該カーボンシートを得る製造法である旨が開示され一部でもテストされてきた。

しかしこれらは、熱硬化性樹脂の含浸、高温炭化焼成処理が必要であるため、量産性に欠け、コストが高いという問題があった。

特に、近年になり電気自動車等の開発の進展に伴い、これらに用いられる固体高分子型燃料電池の更なる、安価、高性能化が求められ、同時にガス拡散層用多孔質カーボンシートも、より安価、かつ高性能化が必須となっている。また小型

化、軽小化を進めるため、0.数mm以下の従来より薄いものが求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記に示されているような抄紙法による多孔質カーボンシートに関しては、以下のような根本的な問題を抱えている。

- 1) 有機繊維を抄紙してシートにするため、抄紙工程で繊維が寝てしまう。つまり繊維方向が沿層方向に並んでしまうため、貫層方向の熱、および電気伝導性が劣る。このため、導電性のカーボン粉末を抄紙時に配合し、電気伝導度を上げてやる必要があり、この結果、機械的強度やガス透過性を低減させる等の不具合があった。
- 2) 抄紙したシートを樹脂液に浸す工程を経るため、少なからず多孔質カーボンシート中に、有効に作用しない閉気孔を内在させてしまう。このため、ガス透過性が向上しない。
- 3) 肉薄の製品を作ろうとすると、もととなる抄紙シートを薄くせねばならず、抄紙法としては製造が難しくなる。これは、抄紙シートの面内均一性を保つのが非常に困難になり、この結果として面内のガス透過性の不均一を生じることとなる。
- 4) 抄紙シートを樹脂に浸し、熱処理した多孔質カーボンシートは、弾性が少なく硬く脆いため、電池の組み立て作業時のハンドリング性が良くない。

これらの要求に応えるためには、従来の抄紙法では問題があることから新たな製法改良が求められていた。

【0005】

また、燃料電池はその特性から、運転時に大量の水が発生する。この水が電池反応部に溢れると、フラッデングと称する酸素等の反応ガスの供給経路が絶たれた状態となり、電池反応が進行しないで、急激な電池出力の低下となる。このため、多孔質カーボンシートは、ある程度の撥水性を具備したものが求められている。

従来、炭素繊維を織布に織る方法が考えられているが、この方法では、炭素繊維が高価であり、かつ織るための工程がかかること、また織った織布は、繊維が寝た状態となり、先に述べた貫層方向の特性が良くない。

本発明者らは、鋭意検討の結果、セルロース質繊維の織布を原料として使用することを考え、焼成炭化し炭素繊維織布として使用することを試みた。この結果、安価に、かつ比較的ガス透過性の良い炭素繊維織布が得られることが解った。

しかし、強度的に更に向上が必要であることや、撥水性の点で更なる改良が望まれた。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、多孔質カーボンシートとして、

1) 厚さ0.05～0.4mmで、圧縮強度が70kgf/cm²以上、ガス透過量3000cc/cm²/hr/mmAq以上の特性を有するセルロース質の織布を焼成してなる炭素繊維織布。

が得られ、この製法として、

2) セルロース質の織布にリン酸もしくはリン酸化合物溶液を染み込ませた後、非酸化性雰囲気下にて焼成する炭素繊維織布の製造方法。

を提供するものである。また、

3) セルロース質の織布又はセルロース質の織布にリン酸もしくはリン酸化合物溶液を染み込ませたものを、非酸化性雰囲気下にて焼成した後、樹脂粉末を充填し加熱することによる撥水性を具備した炭素繊維織布の製造方法。

により、強度とともに撥水性を兼備えた多孔質カーボンシートが得られる。

具体的には、セルロース質繊維の織布にリン酸あるいはリン酸化合物溶液を染み込ませた後、非酸化性雰囲気下、900℃以上にて焼成することにより、厚さ0.05～0.4mmの薄さの、圧縮強度が70kgf/cm²以上、ガス透過量3000cc/cm²/hr/mmAq以上の特性を有する多孔質カーボンシートに適した炭素繊維織布が得られる。

【0007】

この炭素繊維織布は、また4kgf/cm²の荷重下、銅板との接触抵抗が5

$0\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、燃料電池用のカーボンシートにて使用可能なレベルの電気伝導性を具備している。

ここで 4 kg f/cm^2 の荷重に特定したのは、これ未満の荷重では、荷重が小さくなるに従い、接触抵抗値の変動が大きくなるためである。

【0008】

また、セルロース質繊維の織布を、非酸化性雰囲気下、 900°C 以上にて焼成して得られた炭素繊維織布に樹脂粉末を充填後、樹脂の熔融温度に加熱処理することにより、上記特性を保持しつつ撥水性を具備した多孔質カーボンシート用の炭素繊維織布が得られる。

同様に、前記の、セルロース質繊維の織布を事前にリン酸あるいはリン酸化合物溶液により処理後、非酸化性雰囲気下 900°C 以上に焼成され得られた炭素繊維織布に、樹脂粉末を充填し樹脂の熔融温度に加熱することにより、上記特性を保持しつつ、かつ撥水性に優れた炭素繊維織布が得られる。

【0009】

【発明の実施の形態】

更に詳細に本発明について説明すると、本発明による炭素繊維織布は、セルロース質繊維からなる織布にリン酸もしくはリン酸化合物溶液を染み込ませた後に炭化焼成することにより、炭化歩留まりが向上し、結果として高強度、かつ電気的特性、熱的特性に優れた炭素繊維織布となっている。

また、元の繊維の糸自体が柔らかく自由な方向性を持っているため、剛直な炭素繊維を織ったものと比較し、繊維が沿層方向に揃っておらず、はるかに貫層方向の配向度合いが大きく、厚さ方向の電気伝導性、熱伝導性、圧縮強度に優れている。

【0010】

特公平2-58369では、リン酸塩金属含浸処理により強度が向上する記述があるが、該製法のような抄紙法による抄紙では、炭素繊維が短く連続していない、あるいは繊維が寝てしまう等の理由から、多孔質カーボンシートの強度向上にあまり反映されないが、本発明による炭素繊維織布のように糸が連続している、また厚さ方向の配向成分が多いものについては、リン酸あるいはリン酸化合物

の強度への向上効果は大きいものと考えられる。

【0011】

また、本発明による炭素繊維織布は、前記抄紙法のように樹脂液に浸す工程が無いため、気孔を閉塞することなく、高い開気孔率を有する。更には原料であるセルロース質の織布は、熔融せず固相炭化するため、焼成炭化前のグリーン織布の有している繊維形態がそのまま製品である炭素繊維織布へ反映されるため、繊維の分断がなく強度にすぐれ、ハンドリング性がよい。

【0012】

セルロース質繊維からなる織布を非酸化性雰囲気下において900℃以上にて焼成してなる炭素繊維織布もしくは、上記リン酸あるいはリン酸化合物溶液処理後、同条件で焼成した炭素繊維織布に樹脂粉末を充填後、樹脂熔融温度で加熱処理することにより、樹脂補強による強度向上及び撥水性を発現させることができる。抄紙法、あるいは炭素繊維を織った織布の場合は、繊維が寝ているため、樹脂粉末をシート内部に均一に充填するのは難しい。

また、焼成炭化後の本樹脂含浸による通気性への影響は、抄紙法のように焼成前から樹脂を浸透させる場合と比べ、樹脂との濡れ性の違いにより、浸透性が異なり、若干の影響はあるが大きく特性を損なうことはない。

【0013】

本発明の出発原料となるセルロース質繊維からなる織布は、綿、麻等の天然セルロース繊維の布でも、ビスコース人絹、アセテート人絹等の人造セルロース繊維の布でも構わない。

セルロース質の織布は、通常の焼成炭化処理では、炭化率が低いため、強度、電気及び熱伝導性に限界があり、本発明によるリン酸もしくはリン酸化合物溶液を染み込ませた後に焼成炭化する製法は、炭化率を大幅に向上することができ、結果として強度、電気及び熱伝導性を向上させることができる。

【0014】

原料の織布の織り方は、平織り、綾織り、縹子織り等各種考えられ、織り方に制限されることは無いが、面内の均一性、強度等の点から、平織りが好ましい。

例えば、平織りの綿布は、非常に安価に容易に入手できるとともに、取扱いが

非常に楽である。本発明の原料は、既に織られた布を使用するのであって、大きな面積のものを使用対象に応じ、事前に切り取り本発明の製法の原料に供することもできるし、大きな面積で製造した炭素繊維織布を必要な大きさに切出すことも可能である。

従来の炭素繊維織布のように炭素繊維を織る工程が無いことから工程も非常に容易である。

更に発明者らは、燃り糸をもちいた、あるいは一定太さ以下の糸を平織りした綿布は、高特性の炭素繊維織布用原料として使用可能であることを見出した。

所要の厚さの炭素繊維織布を得るための原料の織布の厚さは、通常0.数mm厚めにしておく必要がある。この原料厚さの選定は、同一条件で事前に試験して確認しておくことが必要である。原料の織布の厚さ（糸太さ）を選定することにより、本発明では、0.05～0.4mmの厚さの、炭素繊維織布が得られる。

なお、燃った糸を平織りした綿布、あるいは非酸化性雰囲気にて焼成したときの糸の太さが $10\mu\text{m}$ 以下となるような糸を平織りした綿布をりん酸処理なしに、非酸化性雰囲気で焼成するだけで、本発明における、厚さ0.05～0.4mmで、圧縮強度が $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上、ガス透過量 $3000\text{cc}/\text{cm}^2/\text{hr}/\text{mmHg}$ 以上のあるいは、更に $4\text{kgf}/\text{cm}^2$ の荷重下、銅板との接触抵抗が $50\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下の特性を兼ね備えた、優れた特性を有した炭素繊維布を得ることができる。

【0015】

本発明の製法に使用する炭化率向上効果のあるリン酸もしくはリン酸化合物溶液としては、リン酸水溶液、リン酸アンモニウム水溶液、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アルミニウム等のリン酸塩があるが、水溶性のリン酸アルミニウム水溶液が扱い易く作業上好ましい。

セルロース質繊維織布へリン酸もしくはリン酸化合物溶液を染み込ませるには、塗工法、浸漬法等による。

【0016】

焼成炭化は、例えばリードハンマー社の焼成炉、あるいはアチソン炉のニーク

ス中におけるような非酸化性雰囲気、あるいは不活性ガス中のような非酸化性雰囲気下で焼成する。

焼成温度は、燃料電池用の多孔質カーボンシートとして使用可能な強度特性を得るには、900℃以上の温度で焼成することが好ましい。

また特に、電気伝導性を勘案すると、1500℃～2300℃で焼成することが更に好ましい。この温度より高くなると強度が落ちはじめ、ガス通過量も低下してくるため3000℃以下が好ましい。

【0017】

焼成炭化後の炭素繊維織布は、樹脂粉末を充填し、熱処理することにより、強度向上、撥水性の付与を発現できる。この炭素繊維織布は、先に述べた事前にリン酸もしくはリン酸化合物溶液を染み込ませた後焼成したものでもよいし、これを行わず単にセルロース質の織布から焼成したものでもよい。

樹脂粉末としては、ポリビニリデンフルオライド、ジビニルベンゼン、テフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン等、撥水性かつ熱可塑性を呈する樹脂であれば、使用可能である。

樹脂粉は、ディスパージョン水溶液等溶液に分散された状態で本発明における炭素繊維織布に充填される。充填方法は、塗工法、浸漬法等いずれでもよい。また、樹脂粉の充填量は、5～60重量%が好ましい。5%未満では、圧縮強度、撥水性が不十分となる。60%より多いと抵抗値が増大してしまう。

樹脂粉充填後の炭素繊維織布は、樹脂の熔融温度で加熱処理される。ここでいう熔融温度での加熱とは、粉末樹脂が温度の上昇とともに粘度の低下が起こり、織布中に均一浸透される最適な温度である。加熱温度を上げ過ぎると、樹脂の劣化、樹脂の泡立ち、等が発生し、強度向上効果が発現しない。あるいは泡立ちにより、ガス透過性が低下する。このため、樹脂の軟化点プラス約100℃以下で熱処理するのが好ましい。また、加熱温度が低すぎると樹脂の粘性が十分とならず、充填が不十分となる。従って、軟化点プラス50℃以上の温度での加熱が好ましい。

【0018】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

原料として、厚さ0.3mmの市販の糸太さ20 μ mの平織り綿布（以下綿布Aと呼ぶ。）及びリン酸アルミニウムを用いた例を以下に示す。

上述の綿布Aを400mm角に10枚切断し、グリーンサンプルとした。これを15%濃度のリン酸アルミニウム水溶液に浸漬した後、引上げ、水切りし、これをリン酸アルミニウム5wt%染み込ませた浸漬シートとした。該浸漬シートを黒鉛板に挟持し、パッキングボックスに埋めて、非酸化性雰囲気中で電気炉内で1週間かけ900℃にて10枚を炭化焼成した。

更にこのうちの5枚を黒鉛板に挟持し、アチソン型の黒鉛化炉にて1800℃に焼成した。

900℃に焼成されたシートは、厚さ0.28mm、352mm角で、外観良好な平織りグリーンサンプルの形態を残した炭素繊維織布であった。

同様に1800℃にて焼成されたシートは、厚さ0.26mm、348mm角で、やはり外観良好な平織りグリーンサンプルの形態を残した炭素繊維織布であった。

【0019】

これら900℃焼成品、1800℃焼成品、各5枚を物性測定用サンプルとし、水洗、乾燥し、リン酸アルミニウムが熱処理後に残ったものを除去した後、物性測定を行った。

厚さは、マイクロメーターにより測定した。

嵩密度は、上記厚さとノギスにより測定した寸法及び天秤により測定した重量から計算した。

圧縮強度は、サンプルを50枚積層し、0.5mm/minの荷重速度で圧縮し、最大耐荷重を測定し、その値を面積で割り、面積当たりの最大耐荷重として計算した。

接触抵抗は、サンプルを2cm角（4cm²）に切出し、銅板に挟み4kgf/cm²の荷重にて押し付けた状態で1A/cm²の直流電流を銅板に流しサンプルと銅板の間の接触による電圧降下（V）を測定した。この結果を用い、以下の式から接触抵抗値とした。

接触抵抗＝電圧降下 (V) / 電流密度 (A / cm²)

ガス透過量は、室温でサンプルの 50 cm² の部分に空気を流し、その時の圧損から 1 時間、1 cm² あたりの透過量を計算し、ガス透過量とした。

この測定を各 5 枚行った結果を表 1 の実施例 1～2 に示す。

【0020】

比較用として、リン酸アルミニウム処理をせずにグリーンサンプルそのままを前記同様に 900℃、及び 1800℃ にて各 10 枚焼成した。これにより得られた炭素繊維織布を実施例 1～2 と同様に、物性値測定を行った。その結果を表 1 の比較例 1～2 に示す。

【表 1】

	前処理	焼成温度 ℃	厚さ mm	嵩密度 g/cm ³	圧縮強度 kgf/cm ²	接触抵抗 mΩ·cm ²	ガス透過量 cc/cm ² /hr/mmAq
実施例 1	りん酸アルミ	900	0.28～0.29	0.42～0.43	73～78	21～23	7700～8100
実施例 2	りん酸アルミ	1800	0.26～0.26	0.44～0.44	92～97	18～20	4100～4500
比較例 1	なし	900	0.23～0.23	0.28～0.29	30～35	43～48	9500～9100
比較例 2	なし	1800	0.21～0.21	0.30～0.30	41～45	40～44	4500～5100

この結果から、リン酸アルミニウム処理を行ったものは、圧縮強度、接触抵抗で優れていることがわかる。

【0021】

次に、実施例 1～2、比較例 1～2 の炭素繊維織布を各 4 枚、テフロンディスパージョン液（ダイキン工業（株）製、FEP ディスパージョン液）に浸漬し、液から引上げ、炭素繊維織布に FEP 粉末を 10 wt % 充填した。

これを黒鉛板に挟み、300℃ で 30 分間加熱処理した。加熱処理後、実施例 1～2 と同様に、圧縮強度、接触抵抗、ガス透過量、を測定した。この結果を表 2 の実施例 3～6 に示す。

この結果から、テフロン添加により接触抵抗、ガス透過量の性能をあまり落とすことなく、圧縮強度について向上が見られる。

【0022】

また、この各 4 枚のサンプルの撥水性を見るため、幅 15 mm、長さ 25 mm の短冊を切出し、先端 5 mm を 1 分間 15～20℃ の蒸留水に浸した時、水中に入った位置から上の吸い上がった位置までの水の高さを cm 単位で測定し、吸水

の状態をみて撥水性の評価とした。

比較の意味で実施例 1～2、比較例 1～2 の残りの炭素繊維織布各 1 枚にて同様の測定を行った。その結果を、表 2 の実施例 11～12、比較例 11～12 に示す。この表から、テフロン添加により吸水が起こらず、撥水性の向上が見られる。

【表 2】

	前処理	焼成温度 ℃	後処理	圧縮強度 kgf/cm ²	接触抵抗 mΩ・cm ²	吸水高さ cm	ガス透過量 cc/cm ² /hr/mmHg
実施例 3	りん酸アルミ	900	テフロン処理	99～108	21～37	0	6900～7400
実施例 4	りん酸アルミ	1800	テフロン処理	107～118	19～22	0	3600～4000
実施例 5	なし	900	テフロン処理	71～77	45～50	0	7600～8100
実施例 6	なし	1800	テフロン処理	78～85	41～46	0	4100～4700
実施例 11	りん酸アルミ	900	なし	77	21	4	7100
実施例 12	りん酸アルミ	1800	なし	95	20	3	4400
比較例 11	なし	900	なし	33	48	3	8900
比較例 12	なし	1800	なし	43	42	2	4700

【0023】

次に実施例 1、2 に使用した綿布 A と同じ太さの糸を 2 本燃った糸を平織りした同じ米坪の綿布（綿布 B と呼ぶ。）と綿布 A より細い、非酸化性雰囲気にて焼成したときの糸の太さが 8 μm となる太さの糸を、燃ることなく平織りした同じ米坪の綿布（綿布 C と呼ぶ。）を実施例 1、2 と同様に 900℃、1800℃にて焼成した。

焼成後、綿布 B、C 各々からの炭素繊維織布を実施例 11、12 と同様のディスパージョン液に浸透後、同条件で加熱しテフロン処理を行った。

これと別に、綿布 B をそのまま 900℃および 1800℃で非酸化性雰囲気にて焼成したものをテフロン処理せず、そのままの炭素繊維織布とし、両者の特性を実施例 1～6 と同様の方法にて調査した。吸水高さについては、テフロン処理品のみ調べた。

これらの結果を表 3 の実施例 21～28 に示す。なお、得られた炭素繊維織布は、厚さ 0.2～0.3 mm の外観良好なものであった。

【表 3】

	布種類	前処理	焼成温度 ℃	後処理	圧縮強度 kgf/cm ²	接触抵抗 mΩ・cm ²	ガス透過量 cc/cm ² /hr/mmAq	吸水高さ cm
実施例21	綿布撚り糸	なし	900	テフロン処理	105~116	22~35	5000~5400	0
実施例22	綿布撚り糸	なし	1800	テフロン処理	113~125	18~23	3800~4100	0
実施例23	綿布細糸	なし	900	テフロン処理	103~115	24~36	4500~4900	0
実施例24	綿布細糸	なし	1800	テフロン処理	110~121	17~22	3300~3600	0
実施例25	綿布撚り糸	なし	900	なし	71~73	44~48	6000~6300	—
実施例26	綿布撚り糸	なし	1800	なし	87~90	39~43	4400~4800	—
実施例27	綿布細糸	なし	900	なし	70~73	40~44	5800~6100	—
実施例28	綿布細糸	なし	1800	なし	80~85	38~41	4200~4400	—

【0024】

これらの結果、得られた炭素繊維織布は、同様に優れた特性の炭素繊維織布であり、糸を撚り糸又は細糸にして織った綿布を非酸化性雰囲気中、所定温度にて焼成した場合も、同様の特性が得られ、また特にテフロン処理を行うことにより、撥水性を持つとともに、強度特性はより向上することがわかる。

【0025】

【発明の効果】

本発明による炭素繊維織布は、安価で入手しやすい市販のセルロース質繊維織布を原料とし、大量生産可能な低コスト製法により得ることができ、また原料織布の形状を保った状態で炭素繊維織布が得られるため、ハンドリングし易く、カーボンシート材料の使用が必要なアルカリ型、リン酸型、固体高分子型等の燃料電池用のガス拡散多孔質カーボンシート、触媒用シート等として有用である。

【0026】

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の多孔質カーボンシートを使用する固体高分子型燃料電池の基本構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 溝付セパレータ板
- 2 多孔質アノードガス拡散シート
- 3 アノード触媒層
- 4 イオン交換膜

- 5 カソード触媒層
- 6 多孔質カソードガス拡散シート

カソード触媒層
多孔質カソードガス拡散シート

【書類名】要約書

【要約】

【課題】肉薄の、導電性をもち、撥水性を兼ね備えた多孔質カーボンシート用の炭素繊維織布を安価に製造する。

【解決手段】セルロース質の織布に、リン酸またはリン酸化合物溶液を染み込ませたものを、非酸化性雰囲気下にて焼成し、炭素繊維織布を得る。また、前記炭素繊維織布またはリン酸、リン酸化合物溶液処理をしないセルロース質の織布から非酸化性雰囲気下にて焼成し得た炭素繊維織布に、樹脂粉末を充填し加熱することにより、撥水性をも兼ね備えた多孔質カーボンシートに好適の炭素繊維織布が得られる。

【選択図】なし

【書類名】図面

【図 1】

